

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Noriyuki TAMURA et al.

Serial Number: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: July 16, 2001

Art Unit: Not Yet Assigned

For: RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY

jc821 U.S. PRO
09/904514



Handwritten signature/initials

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

July 16, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-218205, filed July 19, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK

Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. MAM-002
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093

GTK/emd/mlm

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月19日

出 願 番 号

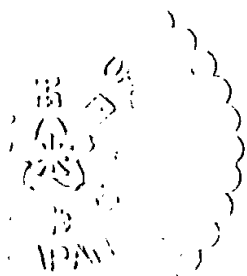
Application Number:

特願2000-218205

出 願 人

Applicant(s):

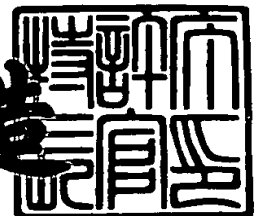
三洋電機株式会社



2001年 6月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3057796

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1001083

【提出日】 平成12年 7月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 田村 宜之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤本 正久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 神野 丸男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤谷 伸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 八木 弘雅

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 堂本 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 樽井 久樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 大下 竜司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 米津 育郎

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、正極及び負極の少なくとも一方の活物質として Li と合金化する金属を用い、該金属活物質の上に、 Li イオンと反応せず、 Li イオンが通過し、かつ Li イオン導電性を有しない薄膜が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記薄膜が硬質炭素薄膜であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記硬質炭素薄膜のラマン散乱スペクトルにおける 1400 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_d と 1550 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_g との比 (I_d/I_g) が $0.5 \sim 3.0$ であることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記薄膜の厚みが $50 \sim 1000\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記薄膜の体積抵抗率が $10^{10}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記薄膜と前記金属活物質との間に中間層が形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記中間層が、 Si 、 Ti 、 Zr 、 Ge 、 Ru 、 Mo 、及び W 並びにこれらの酸化物、窒化物及び炭化物から選ばれる少なくとも 1 種から形成されていることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 前記金属活物質が膜状であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 前記膜状の金属活物質の両面上に前記薄膜が設けられていることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】 前記金属活物質が、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Al 、 In 、及び Mg から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれ

か 1 項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関するものであり、詳細には正極及び負極の少なくとも一方の活物質としてLiと合金化する金属を用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

リチウム二次電池は、そのエネルギー密度の大きさから次世代の二次電池として注目されている。リチウム金属を負極活物質として用いると、大きな充放電容量を得ることができるが、充放電に伴ってリチウムの溶解及び析出が生じ、負極においてデンドライトの生成や電極の変形が生じるため、サイクル性能が悪く、実用に耐え得るものはできていない。

【0 0 0 3】

このような問題を解決することができる負極活物質として、Liと合金化する金属を用いたLi合金負極や炭素材料を用いた炭素負極が提案されている。炭素負極は実用化されているが、その理論容量が372mAh/gと低いため、金属リチウム負極に比べ、大幅にエネルギー密度が低下するという欠点がある。また、Li合金負極においては、充放電サイクルが進むにつれてLi合金が微粉化するため、サイクル性能が悪いという欠点がある。

【0 0 0 4】

サイクル性能を改善するため、例えば特開平10-312804号公報では、ロール急冷法などで金属粉を作製し、これを熱処理して得られる均一な单相合金を用いることが提案されている。

【0 0 0 5】

しかしながら、この方法で得られた金属粉は、粒径が大きく均一な单相合金であるため、Liと合金化する際に金属粉間に大きな応力がかかり、活物質が集電体から剥離するという問題があった。また、金属粉が樹枝化することにより活物

質が不活性化するという問題があった。これらのことから、このような方法によっても、十分なサイクル特性が得られていない。

【0006】

本発明の目的は、正極及び負極の少なくとも一方の活物質としてLiと合金化する金属を用いたリチウム二次電池において、サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池であり、正極及び負極の少なくとも一方の活物質としてLiと合金化する金属を用い、該金属活物質の上に、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜が設けられていることを特徴としている。

【0008】

本発明においては、このような薄膜を金属活物質上に設けることにより、金属活物質が充放電により樹枝化したり微粉化したりするのを抑制することができ、金属活物質が集電体から剥離するのを抑制することができる。

【0009】

本発明において金属活物質上に設けられる薄膜は、上述のように、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜である。Liイオンと反応しないので、薄膜自身が合金化等することがなく、従って膨張や収縮等を生じることがない。また、Liイオンが通過するので、金属活物質における電池反応を妨げることがない。また、固体電解質薄膜のようなLiイオン導電性を有していないので、薄膜自体が充放電の際に変形することがない。

【0010】

さらに、本発明において、上記薄膜は、体積抵抗率が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。このような良好な電子伝導性を有することにより、集電体としての役目も兼ねさせることができる。

【0011】

本発明において、上記薄膜は、例えば、CVD法、スパッタリング法、蒸着法等により形成することができる。

本発明における上記薄膜としては、例えば、ダイヤモンド状炭素薄膜のような硬質炭素薄膜が挙げられる。このような硬質炭素薄膜は、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜である。硬質炭素薄膜としては、ラマン散乱スペクトルにおける 1400 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_d と 1550 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_g との比(I_d/I_g)が0.5～3.0であるものが好ましい。

【0012】

また、上述のように、体積抵抗率は $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。このような良好な導電性を有する硬質炭素薄膜としては、 CO_2 分子を含む硬質炭素薄膜が挙げられる。 CO_2 分子を含む硬質炭素薄膜は、原料ガスとして、 CO_2 と炭化水素の混合ガスを用いたCVD法により形成することができる。また、硬質炭素薄膜の表面に導電性を付与する場合には、硬質炭素薄膜を形成した後、 CO_2 を含むガスで表面処理することにより、硬質炭素薄膜の表面に導電性を付与することができる。

【0013】

本発明における上記薄膜の厚みは、特に限定されるものではないが、50～1000nm程度であることが好ましく、さらに好ましくは、100～500nm程度である。薄膜の厚みが薄くなり過ぎると、金属活物質の集電体からの剥離や金属活物質の樹枝化を抑制するという効果が不十分になる場合があると考えられる。また、薄膜の厚みが厚くなり過ぎると、充放電の際Liイオンが通過しにくくなり、金属活物質とLiイオンとの反応が不十分になる場合があると考えられる。

【0014】

本発明における金属活物質は、上述のように、Liと合金化する金属である。Liと合金化する金属としては、Si、Ge、Sn、Al、In、及びMgから選ばれる少なくとも1種の金属が挙げられる。金属活物質は、一般的なりチウム二次電池の電極のように、金属粉体として用い、結着剤と混合した合剤を集電体

上に塗布して電極を形成してもよいが、好ましくは膜状の金属活物質として用いられる。膜状の金属活物質は、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、メッキ法などにより薄膜として形成したものであってもよい。この場合、基板として銅箔などの集電体を用いることにより、そのまま電極として用いることができる。また、膜状の金属活物質として金属箔を用いてもよい。この場合、膜状の金属活物質の両面上に上記薄膜を設けてもよい。膜状の金属活物質として金属箔を用いる場合には、金属箔を集電体として機能させてもよい。

【0015】

本発明においては、上記薄膜と金属活物質との間に、中間層を形成してもよい。このような中間層を形成する目的としては、薄膜と金属活物質との密着性の向上が挙げられる。このような中間層としては、Si、Ti、Zr、Ge、Ru、Mo、及びW並びにこれらの酸化物、窒化物、及び炭化物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。中間層の厚みとしては、10～500nm程度が好ましい。中間層は、例えば、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、メッキ法などにより形成することができる。

【0016】

本発明における金属活物質は、正極活物質及び負極活物質のいずれに用いられてもよいが、Liに対する電位からは一般に負極活物質として用いられることが多いと考えられる。

【0017】

この場合の正極活物質としては、特に制限されるものではないが、従来からリチウム二次電池の正極活物質として用いられるものを用いることができる。このような正極活物質としては、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、及びニオブから選ばれる少なくとも1種を含む金属酸化物等を用いることができる。具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0018】

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての Li 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0019】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】

(実施例1)

〔正極の作製〕

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末85重量%と、導電剤としての炭素粉末10重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重量%とを混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加えて混練してスラリーを作製し、このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のAl製集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、これを乾燥して正極とした。

【0021】

〔負極の作製〕

金属活物質としての厚さ $18\ \mu\text{m}$ の Sn 箔の両面上に、中間層としての Si 薄膜（厚さ $20\ \text{nm}$ ）を、RF スパッタリング法により、ターゲット RF 電力 $200\ \text{W}$ 、基板バイアス電圧 $-100\ \text{V}$ の条件で形成した。この中間層は、Sn 箔の上に直接硬質炭素薄膜を形成すると密着性が良好でないため、密着性を改良する目的で形成するものである。

【0022】

次に、この Si 薄膜の上に、CVD 法により、硬質炭素薄膜（ダイヤモンド状炭素薄膜）を形成した。硬質炭素薄膜の膜厚は、 50 、 100 、 200 、 500 、 800 、及び $1000\ \text{nm}$ となるようにそれぞれ形成した。薄膜形成条件は、 CH_4 ガス流量 $40\ \text{sccm}$ 、 CO_2 ガス流量 $10\ \text{sccm}$ 、ECR プラズマ源マイクロ波電力 $330\ \text{W}$ 、イオンビーム加速電圧 $200\ \text{V}$ の条件とし、イオンビーム CVD 法により硬質炭素薄膜を形成した。

【0023】

得られた硬質炭素薄膜の体積抵抗率は、いずれの膜厚についても約 $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$ であった。また、得られた硬質炭素薄膜のそれぞれについてラマン散乱スペクトルを測定したところ、 $1400\ \text{cm}^{-1}$ 付近ピーク強度 I_d と $1550\ \text{cm}^{-1}$ 付近のピーク強度 I_g との比 (I_d/I_g) は約 1.1 であった。

【0024】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比 $1:1$ の混合溶媒に、 LiPF_6 を $1\ \text{mol/l}$ リットル溶解させた溶液を調製し、電解液とした。

【0025】

〔リチウム二次電池の作製〕

上記の正極、負極、及び電解液を用いて、リチウム二次電池を作製した。図 1 は、作製したリチウム二次電池を示す模式的断面図である。リチウム二次電池は、正極 1、負極 2、セパレータ 3、正極缶 4、負極缶 5、及びポリプロピレン製絶縁パッキング 6 から構成されている。セパレータ 3 としては、ポリエチレン製

微多孔膜が用いられている。負極 2 は、S n 箔 2 a の両面上に S i 薄膜を介して硬質炭素薄膜 2 b を形成することにより構成されている。

【 0 0 2 6 】

正極 1 及び負極 2 は、セパレータ 3 を介して対向している。これらは正極缶 4 及び負極缶 5 が形成する電池ケース内に収納されている。正極 1 は正極缶 4 に接続され、負極 2 は負極缶 5 に接続され、二次電池としての充電及び放電が可能な状態となっている。

【 0 0 2 7 】

表 1 に示すように、膜厚の異なる硬質炭素薄膜を形成した各負極を用いて、本発明電池 A 1 ～ A 6 を作製した。また、比較として、硬質炭素薄膜及び中間層としての S i 薄膜を形成していない S n 箔をそのまま負極として用いた比較電池 B 1 を作製した。

【 0 0 2 8 】

〔充電放電サイクル特性の測定〕

上記各電池について、25℃において20mAで4.1Vまで充電した後、20mAで2.75Vまで放電する充放電を1サイクルとして、これを10サイクル繰り返した。サイクル特性として、下式で定義されるサイクル効率(%)を求めた。各電池のサイクル特性を表1に示す。なお、各電池の平均放電電圧はいずれも約3.4Vであった。

【 0 0 2 9 】

サイクル効率(%) = (10サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

【 0 0 3 0 】

【表 1】

電 池	膜厚 (nm)	サイクル効率 (%)
比較電池 B 1	0	2 2
本発明電池 A 1	5 0	6 0
本発明電池 A 2	1 0 0	7 5
本発明電池 A 3	2 0 0	7 8
本発明電池 A 4	5 0 0	7 7
本発明電池 A 5	8 0 0	6 9
本発明電池 A 6	1 0 0 0	6 0

【0 0 3 1】

表 1 から明らかなように、膜状の金属活物質である S n 箔の上に中間層である S i 薄膜を介して硬質炭素薄膜を形成した負極を用いた本発明電池 A 1 ～ A 6 は、硬質炭素薄膜を設けていない S n 箔を負極として用いた比較電池 B 1 に比べ、良好なサイクル特性を示している。

【0 0 3 2】

1 0 サイクル後の各電池を分解したところ、本発明電池 A 1 ～ A 6 においては、負極活物質である S n 箔が若干微粉化されていたものの、充放電前の形状が保持されていた。これに対し、比較電池 B 1 においては、S n 箔が完全に微粉化していることが確認された。このことから、本発明に従うことにより、負極活物質の微粉化が抑制されていることが確認され、これによってサイクル特性が向上することが確認された。

【0 0 3 3】

【発明の効果】

本発明によれば、正極及び負極の少なくとも一方に活物質として L i と合金化する金属を用いたリチウム二次電池において、サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

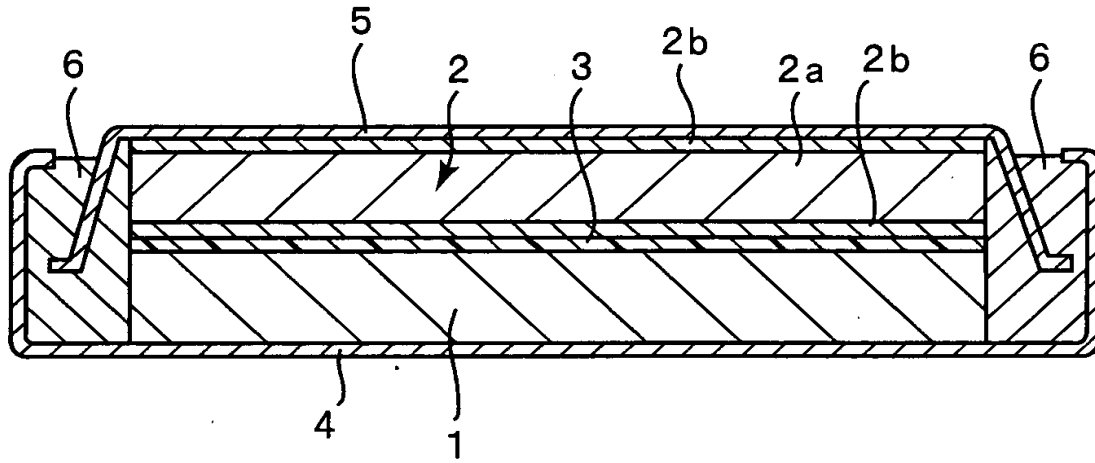
本発明に従う実施例で作製したリチウム二次電池を示す模式的断面図。

【符号の説明】

- 1 … 正極
- 2 … 負極
- 2 a … S n 箔（金属活物質）
- 2 b … 硬質炭素薄膜
- 3 … セパレータ
- 4 … 正極缶
- 5 … 負極缶
- 6 … 絶縁パッキング

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極 1 及び負極 2 の少なくとも一方の活物質として Li と合金化する金属を用いたリチウム二次電池において、サイクル特性に優れたリチウム二次電池とする。

【解決手段】 正極 1 及び負極 2 の少なくとも一方の金属活物質 2 a の上に、Li イオンと反応せず、Li イオンが通過し、かつ Li イオン導電性を有しない薄膜 2 b を設けることを特徴としている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日	1993年10月20日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名	三洋電機株式会社